

PAT-NO: JP363266844A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63266844 A

TITLE: MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

PUBN-DATE: November 2, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KOBAYASHI, SHIRO

MUROFUSHI, EMIKO

ITO, MASAHIKO

KAZAMA, SHIGETOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

HITACHI LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP62099843

APPL-DATE: April 24, 1987

INT-CL (IPC): H01L021/60

US-CL-CURRENT: 438/115, 438/FOR.370

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the corrosion resistance of a Cu lead wirings and to obtain a resin-sealed semiconductor device having excellent moisture resistance reliability by bonding a semiconductor element to a lead frame by the Cu-lead wirings; and then covering the surfaces of the wirings with a film having high bondability to resin and base metal Cu and high corrosion resistance protection.

CONSTITUTION: A primary electrode 2 made of Fe-42Ni alloy or partly plated with Ag on a Cu alloy lead frame 1 and a secondary aluminum electrode 5 on a semiconductor element 4 die bonded on a tab 3 are wire bonded by Cu-lead wirings 6 in a reduced atmosphere. Then, it is oxidized in argon gas. Further, it is dipped in an isopropyl alcohol which contains benzotriazole to form a compound film 7 on the Cu wire surface. A semiconductor device is manufactured by sealing it treated as above with sealing resin 8 made of epoxy resin. Thus, the bondability of the wiring to the resin is enhanced to prevent moisture from invading externally into the device and to further improve the

corrosion resistance of the wirings.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-266844

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月2日

H 01 L 21/60

6918-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 半導体装置の製造方法

⑯ 特 願 昭62-99843

⑰ 出 願 昭62(1987)4月24日

⑱ 発 明 者 小 林 史 朗 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 室 伏 恵 美 子 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 伊 藤 雅 彦 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

㉑ 発 明 者 風 間 成 年 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉓ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

半導体装置の製造方法

2. 特許請求の範囲

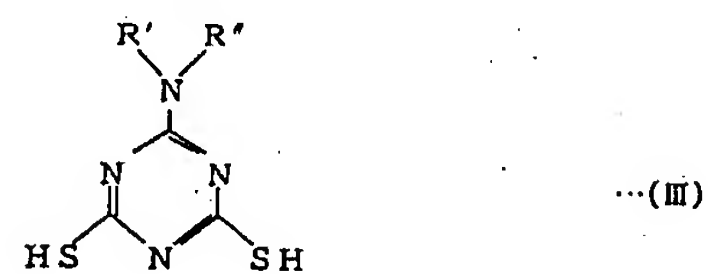
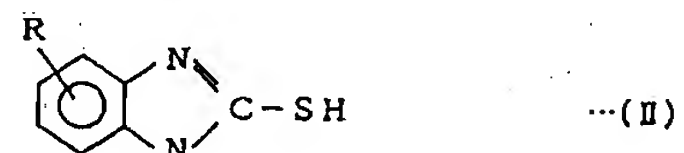
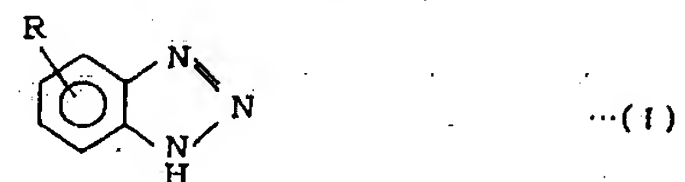
1. 半導体素子とリードフレームとを、Cuリードワイヤによりワイヤボンディングした後、前記Cuリードワイヤの表面を酸化処理し、有機系腐食抑制剤と接触させ、前記Cuリードワイヤ表面に酸化物と前記有機系腐食抑制剤との化合物皮膜を形成させることを特徴とする半導体装置の製造方法。

2. 前記酸化処理を、成分としてO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>及びH<sub>2</sub>Oよりなる群から選択した少なくとも一種の酸化剤を含んだ気相雰囲気中で酸化処理することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の半導体装置の製造方法。

3. 前記有機系腐食抑制剤は、式(I)で示されるベンゾトリアゾール類化合物、式(II)で示されるメルカプトベンゼン化合物、式(III)で示されるトリアジンチオール化合物(式中、R

(1)

は水素又は炭化水素基又はニトロ基又はハロゲン基又はカルボキシ基又はアミノ基又はヒドロキシ基を、XはO又はS又はNHを、R'及びR''は水素又は炭化水素基を、各々表わす)



よりなる群から選択した少なくとも一種の有機化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の半導体装置の製造方法。

4. 前記有機系腐食抑制剤との接触を、前記有機系腐食抑制剤を有機溶媒に溶かした溶液と前記Cu

(2)

リードワイヤとを接触させることにより行うことを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の半導体装置の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、Cu線をリードワイヤとして用いる樹脂封止型半導体装置に係り、特に、耐湿信頼性に優れた半導体装置の製造方法に関する。

#### (従来の技術)

従来、半導体装置の製造には、半導体素子とリードフレームとを電気的に接続するリードワイヤの材料として、Au線、Al線あるいはCu線が使用されている。Cu線は、上記三種類の材料の中で、最も電気抵抗が小さく、また、機械的強度やボンディング強度も高く、細線化による高密度、高集積化が図れる上、低価格であるなどの利点がある。そこで、近年、このようなCu線の利点を生かして、Cuリードワイヤを用いた半導体装置が製造されるようになってきている。そして、従来リードワイヤとしてAu線しか用いられてい

(3)

面に付着させる防食処理法がある。この方法では、腐食抑制剤がCuと反応してワイヤ表面に安定な防食皮膜が形成されればCuワイヤの腐食を、比較的容易に抑制することができる。

#### (発明が解決しようとする問題点)

しかし、この防食処理法では、還元状態にあるCuワイヤ表面とベンゾトリアゾールのような有機系腐食抑制剤との付着性や反応性の点については考慮されていない。すなわち、ベンゾトリアゾールのような有機系腐食抑制剤は還元状態の金属Cuとは反応性が低く、そのため、Cuと未反応の腐食抑制剤は、防食処理後の洗浄時や樹脂モールド時にワイヤ表面から脱離してしまう。その結果、Cuリードワイヤの防食処理が不完全になり易く、半導体装置としての耐湿信頼性が低下するという問題があった。

本発明の目的は、Cuリードワイヤの耐食性を改善し、耐湿信頼性の優れた樹脂封止型半導体装置の製造方法を提供することにある。

#### (問題点を解決するための手段)

(5)

かつた樹脂封止型半導体装置でも、Cu線がリードワイヤとして用いられるようになってきている。

しかし、樹脂封止型半導体装置には樹脂パッケージとリードとの界面を通じて外部から内部に水分が侵入し易いという欠点がある。パッケージ内部に侵入した水分は、リードワイヤとしてCu線を用いている場合には、これを腐食させ、さらに、リードワイヤとボンディングしている半導体素子上のAl配線膜の腐食を引起し、配線の断線不良が発生する可能性があった。特に、Cu線が腐食した場合には、溶出した $Cu^{2+}$ イオンがAl配線膜上に還元析出し、それが再溶出と再析出を繰り返すために、配線膜が自己触媒的に著しく腐食していくおそれがある。

従来、Cuリードワイヤの腐食を抑える方法として、特開昭61-7654号公報に記載のように、半導体素子とリードフレームとを還元性雰囲気中でCuリードワイヤによりワイヤボンディングした後、Cuの有機系腐食抑制剤であるベンゾトリアゾール、あるいは、その誘導体をCuワイヤの表

(4)

本発明は、樹脂封止型半導体装置の製造方法に関する発明であつて、Cuリードワイヤの耐食性を改善し、半導体装置としての耐湿性を高めるために、半導体素子とリードフレームとをCuリードワイヤでワイヤボンディングした後、Cuリードワイヤの表面を、樹脂及び下地の金属Cuとのいずれにも密着性が高く、かつ、耐食保護性の高い皮膜で被覆する工程を包含することを特徴とする。

発明者らは、Cu上に生成する種々の化合物皮膜の物理的及び化学的性質について研究することにより本発明に至った。

すなわち、本発明は、Cuリードワイヤの表面を、下地の金属Cuとの密着性の高い酸化物膜と樹脂との密着性の高い有機系腐食抑制剤を反応させ、下地の金属Cu及び樹脂とのいずれにも、密着性が高く、かつ、耐食性の高い化合物皮膜で被覆し、水分の侵入とCuリードワイヤからの $Cu^{2+}$ イオンの溶出を抑制することにより、樹脂封止型半導体装置の耐湿信頼性を向上させたもの

(6)

である。

〔作用〕

樹脂パッケージ内部に侵入してくる水分は、侵入する過程で、外部及び樹脂から、 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$ などのイオンを溶解し、 $\text{Cu}$ リードワイヤ上や $\text{Al}$ 配線膜上に液膜を形成する。この液膜は、その $\text{pH}$ が3~4と酸性であり、また、このイオンの存在により、腐食性の強い水になっている。

$\text{Cu}$ 及び $\text{Al}$ は、いずれも両性金属であるため、溶液の $\text{pH}$ が酸性、アルカリ性のいずれにも溶解する。ここで、侵入水の液膜は酸性であるため、パッケージ内部に侵入した水は、まず、 $\text{Cu}$ リードワイヤを腐食し、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンを溶解させる。さらに、リードワイヤよりも内部、すなわち、 $\text{Al}$ 配線膜上に侵入した水分は、 $\text{Al}$ を $\text{Cu}$ と同様に腐食させていく。特に、その液膜中に $\text{Cu}$ リードワイヤから腐食により、溶解した $\text{Cu}^{2+}$ イオンが存在する場合には、これが $\text{Al}$ 配線膜上に、 $\text{Cu}$ として還元析出する。この還元析出する際、

(7)

特に、下地の金属 $\text{Cu}$ を酸化することにより得られる酸化物膜は、その密着性が最も高い。一方、有機化合物皮膜は、無機物膜に比べて、樹脂との密着性は良好である。以上の様な各保護皮膜の特性を生かし、 $\text{Cu}$ リードワイヤの表面に、下地の金属 $\text{Cu}$ と密着性の高い酸化物膜を形成し、その上に酸化物膜と樹脂のいずれにも密着性の高い有機化合物皮膜を形成することにより、 $\text{Cu}$ リードワイヤと樹脂との密着性を向上させることができる。

$\text{Cu}$ の酸化物膜には、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 膜、 $\text{CuO}$ 膜、 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ 混合膜の三種類がある。このうち、 $\text{Cu}_2\text{O}$ は結晶性が高く、構造もち密で、下地の金属 $\text{Cu}$ との密着性が高い。また、 $\text{Cu}_2\text{O}$ は、それ自体、水に難溶性であるので耐食性も高い。一方、他の酸化物は、いずれも針状結晶や多孔性結晶に成長し易く、密着性や密着性に乏しく、また、水に対しても溶解し易い。従って、 $\text{Cu}$ リードワイヤの表面に形成させる酸化物膜は $\text{Cu}_2\text{O}$ 膜が好ましい。

(9)

$\text{Cu}^{2+}$ イオンは $\text{Al}$ より電子を奪うために、電子を奪われた $\text{Al}$ は $\text{Al}^{3+}$ に酸化されて腐食する。還元析出した $\text{Cu}$ は、腐食性の液膜と接しているために、再び溶解し、さらに $\text{Al}$ 配線膜上に再析出を繰り返して起こすので、 $\text{Al}$ 配線膜は $\text{Cu}^{2+}$ イオンの触媒作用によつて著しく腐食が進行する。

$\text{Cu}$ リードワイヤ、及び、 $\text{Al}$ 配線膜の腐食を抑制するには、樹脂パッケージ内部、特に、リードワイヤとパッケージとの界面への水分の侵入を防げ、たとえ水分が侵入しても、 $\text{Cu}$ リードワイヤや $\text{Al}$ 配線膜が腐食されないように、ワイヤの表面を樹脂パッケージとの密着性が高く、かつ、耐食性の高い安定な保護皮膜で皮覆する方法が考えられる。そこで、このような性質を併せもつ皮膜の形成法について検討した。

$\text{Cu}$ の保護皮膜には、酸化物膜、無機化合物皮膜、有機化合物皮膜の三種類が考えられる。この内、酸化物膜及び無機化合物皮膜はいずれも無機物なので有機物である樹脂パッケージとの密着性に乏しいが、下地の金属 $\text{Cu}$ との密着性は良好で、

(8)

$\text{Cu}$ と安定な耐食性有機化合物皮膜を形成する物質として、有機系腐食抑制剤がある。この腐食抑制剤は、 $\text{Cu}$ と反応してその表面に密着な化合物皮膜を形成する。この皮膜は、疎水性で、かつ、 $\text{H}^+$ や $\text{Cl}^-$ イオン等の腐食性イオンの下地 $\text{Cu}$ への侵食を抑制する性質をもっている。しかし、この有機系腐食抑制剤は、金属状態にある $\text{Cu}$ との反応性は低く、安定な皮膜を形成させるには、 $\text{Cu}$ 表面を有機系腐食抑制剤との反応性の高い酸化状態にしておく必要がある。従つて、 $\text{Cu}$ リードワイヤの表面に、予め、酸化物膜を形成させておくことは、安定な有機化合物皮膜を形成させるためにも効果がある。

$\text{Cu}$ に対する有機系腐食抑制剤は多数の種類があり、その代表的なものに、ベンゾトリアゾール類、メルカプトベンゼン化合物、トリアジンチオール類、オキシソ、クフエロン、ジチオカルボン酸類、チオ尿素、チオセミカルバジド等がある。この内、ベンゾトリアゾール類化合物、メルカプトベンゼン化合物及びトリアジンチオール化合物

(10)

は、Cuの酸化物膜との反応性が高く、化学的にも物理的にも安定な化合物皮膜を形成するので、皮膜形成処理剤として有利である。

ベンゾトリアゾール類としては、ベンゾトリアゾール及びベンゾトリアゾールのベンゼン核に置換基をもつトリルトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、クロロベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール等が有効である。

メルカプトベンゼン化合物は、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾールチオール、ベンゾオキサザールチオール及び各化合物のベンゼン核の置換誘導体が有効である。

トリアジンチオール類では、トリアジンチオール及びトリアジン環に置換基をもつ誘導体が有効で、特に、置換基としてアミノ基やアルキルアミノ基をもつ誘導体はその有効性が高い。

Cuリードワイヤ表面に形成させた酸化物膜に、上記の有機系腐食抑制剤を接触させると、酸化物と腐食抑制剤が反応し、表面に化合物皮膜が形成される。この化合物皮膜は、下地の金属Cuなら

(11)

念されるが、論理回路の最上層にはSiの窒化物膜、ガラス膜、ポリイミド膜等の保護膜が形成されているために、皮膜形成処理によつて直接的に論理回路膜を変質させることはない。

化合物皮膜形成処理工程は、酸化処理工程と有機系腐食抑制剤との接触工程の二段階の工程がある。この内、酸化処理の方法としては、水溶液系で処理する方法と気相系で処理する方法の二通りの方法が考えられる。水溶液系における酸化処理では、溶液中の腐食性イオンや水分が、処理後、構成材料上に残存、付着し、回路の汚染による誤動作や、腐食性液膜の形成の原因となる可能性がある。従つて、酸化処理は、気相系で、処理した方が有利である。気相系の酸化処理では、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $H_2O$ 等のガス状態化剤とCuリードワイヤとを接触させることによりワイヤ表面に酸化物膜を形成させる。 $Cu_2O$ を主成分とする酸化物膜を形成させるには、雰囲気温度と酸化剤分圧を制御する必要がある。例えば、 $O_2$ 雰囲気処理する場合には、 $O_2$ 分圧を $10^{-3} \sim 1 \text{ mmHg}$ 、温

(13)

びに樹脂との密着性も高く、また、耐食保護性に優れている。この化合物皮膜の存在により、Cuリードワイヤと樹脂との密着性が向上し水分の侵入を防げ、また、たとえ水分が侵入しても、Cuリードワイヤからの $Cu^{2+}$ イオンの溶出は起りにくい。その結果、半導体装置としての耐湿信頼性は著しく改善される。

Cuリードワイヤ表面へ、化合物皮膜を形成させる処理工程は、樹脂封止型半導体装置の製造プロセス上、ワイヤをボンディングする前かあるいは後に処理するかの、二通りの工程が考えられる。しかし、ワイヤをボンディングする前にCuリードワイヤを処理すると、表面に安定な化合物皮膜があるため、ボンディングが困難となり不良が発生し易い。一方、ボンディングした後に酸化処理するとリードワイヤのみならず、半導体素子上のAl配線膜やリードフレーム等の構成金属材料上にも化合物皮膜が形成され、構成材料の保護性が向上する点で好都合である。なお、化合物皮膜形成処理により、半導体素子中の回路膜の変質が懸

(12)

度を $50 \sim 300^\circ\text{C}$ の条件下で処理すると、比較的短時間に密な $Cu_2O$ 膜が得られる。酸化物膜の厚さは、膜の保護性を維持し、かつ、下地のCuワイヤとの機械的ひずみによるはく離を抑えるために、 $10 \text{ \AA}$ 以上で、ワイヤ径の1%以下の範囲が望ましい。

有機系腐食抑制剤とリードワイヤとを接触させる方法としては、腐食抑制剤を溶媒に溶かした溶液中に浸漬する方法、溶液を噴霧状態にして塗布する方法、腐食抑制剤を気化させ蒸着させる三通りの方法があるが、溶液状態にして接触させる方法がプロセス上と被覆率の点で好ましい。腐食抑制剤を溶かす溶媒には、水等の無機系溶媒とアルコール、アセトン、フロン等の有機系溶媒がある。この内、有機系溶媒は、腐食抑制剤の溶解度も高く、一般に、蒸気圧が高いために処理後の溶媒の残存も少ないので好ましい溶媒である。

上記の工程によりCuリードワイヤ上に付着した有機系腐食抑制剤は、既存の酸化物膜と反応し、化合物皮膜を形成する。この化合物皮膜は、処理

(14)



後の洗浄工程や樹脂モールド時にも安定に保持されているので、パッケージ内部への水分の侵入を妨げ、またCuリードワイヤの耐食性を保つ保護膜として有効である。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の一実施例を図により説明する。

Fe-42Ni合金、あるいは、Cu合金製のリードフレーム1上の部分Aにめつきを施こした一次側電極2と、タブ3上にダイボンディングした半導体素子4上のAu二次側電極5とを還元雰囲気中でCuリードワイヤ6でワイヤボンディングする。その後、1mmHgのO<sub>2</sub>を含むアルゴムガス中（温度150℃）で一分間酸化処理する。さらに、0.1%のベンゾトリアゾールを含むイソプロピルアルコール（液温60℃）中に二分間浸漬し、Cuワイヤ表面に化合物皮膜7を形成させる。以上の処理を施こしたものを、エポキシ系樹脂からなる封止樹脂8で封止して半導体装置を製造した。

比較のために、リードワイヤとしてAu線を用

(15)

来方法による化合物皮膜処理を施こさずにCuリードワイヤを用いた半導体装置の耐湿信頼性は著しく劣っていることがわかる。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、Cuリードワイヤと樹脂との密着性を高め、外部から半導体装置内部への水分の侵入を防ぎ、さらに、Cuリードワイヤの耐食性を向上させることができるので、耐湿信頼性の優れた半導体装置を提供することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は本発明の一実施例の半導体装置の断面図である。

1…リードフレーム、2…一次側電極、3…タブ、4…半導体素子、5…Au二次側電極、6…Cuリードワイヤ、7…化合物皮膜、8…封止樹脂。

代理人 弁理士 小川勝男

いたものと、化合物皮膜処理を施こさないものについても、同様な工程で半導体装置を製造した。

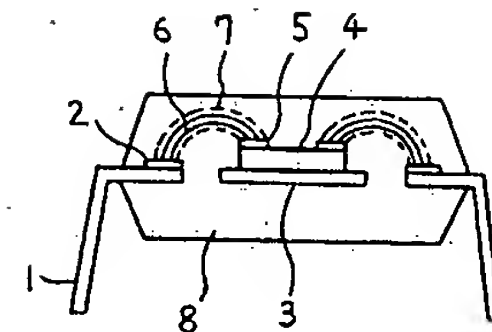
こうして製造した半導体装置を、温度120℃、相対湿度95%のプレッシャーツカ中に放置し、Au配線断線不良発生時間を測定した。その結果を、第1表に示す。

第 1 表

製造方法	No	リードフレーム	リードワイヤ	化合物皮膜処理	断線不良発生時間(h)
本発明方法	1	42合金	Cu	あり	2000以上
	2	Cu合金	Cu	あり	2000以上
従来方法	3	42合金	Cu	なし	650
	4	Cu合金	Cu	なし	450
	5	42合金	Au	なし	2000以上
	6	Cu合金	Au	なし	2000以上

第1表から明らかなように、本発明方法No1, 2により製造された半導体装置は、従来の耐湿性の高いAuリードワイヤを用いたものNo5, 6と同程度の耐湿性信頼性をもっている。しかし、従

(16)



(17)